

文章编号: 1006-9941(2003)03-0116-07

# 叠氮甲烷二聚体分子间相互作用的 *ab initio* 研究

夏其英, 肖鹤鸣, 居学海, 贡雪东

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094)

**摘要:** 运用 *ab initio* 方法, 在 HF 水平 6-311G\*\* 基组下求得叠氮甲烷二聚体势能面上六种优化构型和电子结构。经 MP2 电子相关和基组叠加误差 (BSSE) 以及零点能 (ZPE) 校正, 求得分子间相互作用能; 结合能 ( $9.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 最大的二聚体为存在两个 C—H...N 氢键的六元环构型, 属于  $D_{2h}$  群。探讨了甲基内旋转对相互作用能的影响。由自然键轨道 (NBO) 分析揭示了相互作用的本质。对单体和六种二聚体优化构型进行简谐振动分析, 研究了 IR 光谱变化规律。此外还基于统计热力学求得 273.15 ~ 800.00 K 温度范围从单体形成二聚体的热力学性质变化。

**关键词:** 物理化学; 叠氮甲烷二聚体; 分子间相互作用; 从头计算; 自然键轨道分析; IR 光谱; 热力学性质

中图分类号: O641.121

文献标识码: A

## 1 引言

在各类高能材料中, 有机叠氮化物在军民两方面具有广泛应用前景。其中叠氮甲烷是具有爆炸性的最简单模型化合物。过去的研究仅限于叠氮甲烷单体的几何构型、电子结构和热分解等性质<sup>[1-12]</sup>。由于高能体系的物理、化学和爆炸性质等均与分子的聚集态有关, 所以研究其多聚体和混合体具有重要理论和实际意义。我们曾用量子化学方法系统研究过高能多聚体和混合体系的分子间相互作用和结构-性能关系<sup>[13-28]</sup>, 其中仅有一篇文章介绍了关于无机叠氮化物  $(\text{HN}_3)_2$  的研究结果<sup>[15]</sup>, 但对有机叠氮化物多聚体的相关研究则未见报道。本文通过高级从头计算 (*ab initio*), 报道叠氮甲烷二聚体的全优化几何构型、电子结构、结合能、甲基内旋转、IR 光谱以及由单体形成二聚体的热力学性质变化, 为分子间相互作用研究提供了基础数据。

## 2 计算方法

在 HF/6-311G\*\* 水平上对  $\text{CH}_3\text{N}_3$  和二聚体  $(\text{CH}_3\text{N}_3)_2$  的各种可能构象用 Berny 方法<sup>[29]</sup> 进行了几何全优化。电子相关能用 Møller-Plesset (MP) 微扰法<sup>[30]</sup> 进行校正, 基组叠加误差 (BSSE) 用 Boys 和 Bernardi 提出的均衡校正法 (CP)<sup>[31]</sup> 进行校正。对优化构型进行简谐振动分析求得 IR 光谱频率和强度。通过自然键轨道分析<sup>[32]</sup> 揭示电荷转移状况和分子间相互作用的本质。基于统计力学方法求得热力学函数。所得优化构型均无虚频, 表明它们都对各自势能面上极小点。

全部计算均采用 Gaussian 98<sup>[33]</sup> 程序在 Pentium IV 微机上完成, 收敛精度取程序的缺省值。

## 3 结果和讨论

### 3.1 几何构型

叠氮甲烷单体及其六种可能的二聚体的 HF/6-311G\*\* 全优化几何构型如图 1 所示, 图上标出了各二聚体的分子间最小间距, 全部化学键键长值列于表 1。

图 1 中 I、II、III、IV、V、VI 和 VII 分别近似地属于  $C_s$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_i$ ,  $C_1$ ,  $C_1$ ,  $C_1$  和  $D_{2h}$  点群。由图 1 可见, 在二聚体的六种构型中, 以 II 的分子间距离 (0.276 nm) 最短, 可预示其分子间相互作用最强。

收稿日期: 2002-11-30; 修回日期: 2003-02-25

基金项目: 国家自然科学基金 (NO. 20173028) 和国防科工委基础研究项目

作者简介: 夏其英 (1975 -), 女, 博士研究生, 从事分子和材料的计算。

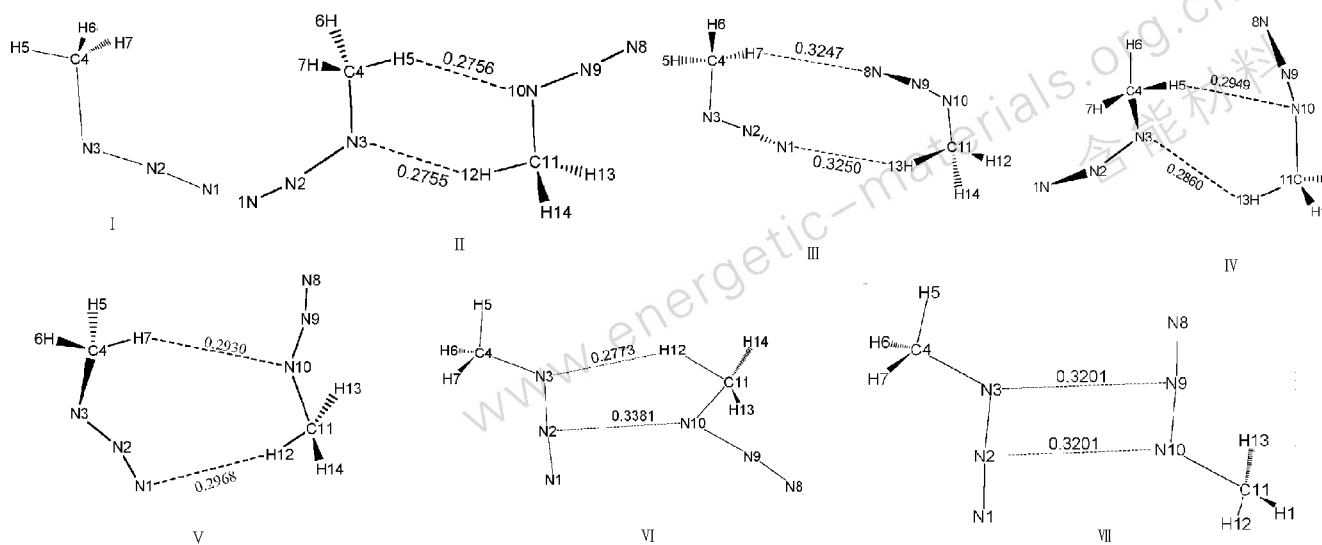


图1 叠氮甲烷单体和二聚体的全优化几何构型和分子间距离(nm)

Fig.1 Optimized geometries of monomer and dimers of methyl azide and intermolecular distances (nm)

表1  $\text{CH}_3\text{N}_3$  和  $(\text{CH}_3\text{N}_3)_2$  的 HF/6-311G\*\* 优化键长Table 1 The optimized bond lengths(nm) of  $\text{CH}_3\text{N}_3$  and  $(\text{CH}_3\text{N}_3)_2$  at HF/6-311G\*\* level

化学键	I	II	III	IV	V	VI	VII
N1—N2	0.1096	0.1096	0.1097	0.1095	0.1097	0.1093	0.1094
N2—N3	0.1224	0.1224	0.1220	0.1225	0.1220	0.1228	0.1226
N3—C4	0.1466	0.1469	0.1468	0.1468	0.1469	0.1465	0.1465
C4—H5	0.1079	0.1078	0.1079	0.1078	0.1079	0.1079	0.1079
C4—H6	0.1087	0.1087	0.1086	0.1087	0.1085	0.1087	0.1087
C4—H7	0.1087	0.1087	0.1086	0.1087	0.1085	0.1087	0.1087
N8—N9		0.1096	0.1097	0.1095	0.1095	0.1096	0.1094
N9—N10		0.1224	0.1220	0.1225	0.1225	0.1223	0.1226
N10—C11		0.1469	0.1468	0.1468	0.1468	0.1468	0.1465
C11—H12		0.1078	0.1079	0.1079	0.1078	0.1078	0.1079
C11—H13		0.1087	0.1086	0.1085	0.1087	0.1087	0.1087
C11—H14		0.1087	0.1086	0.1085	0.1087	0.1087	0.1087

由表1可见, II、III和VII中两子体系几何参数几乎相等,这与它们的结构对称性有关。与单体 I 相比, II 的 N3—C4 和 N10—C11 键长均增加 0.3 pm, III 的 N2—N3 和 N9—N10 均缩短 0.4 pm, 对于 V, N2—N3 缩短 0.4 pm, 而 N3—C4 增加 0.3 pm, VI 的 N2—N3 增加 0.4 pm。由于有机叠氮化物的化学特性主要归因于 RN—N<sub>2</sub> 键较弱、较活泼, 分解爆炸将放出 N<sub>2</sub>, 所以聚合物 N2—N3 键缩短预示二聚体 III 和 V 钝化, 而 VI 则变得敏感, 可见不同的聚集方式对稳定性将产生对应的不同影响。与单体相比, 六种二聚体的键角变化均在 1.00° 之内, 说明聚合未造成 CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 单体分子的

扭曲; 除 V 的二面角  $\Phi(2-3-4-5)$  和  $\Phi(2-3-4-7)$  分别减小 6.53° 和 7.19° 外, 其余二聚体的二面角变化均在 2.00° 内, 说明分子间作用对各单体扭曲或内旋转影响也很小。与单体相比构型 IV 和 VII 的几何参数变化很小。

### 3.2 相互作用能、内旋转的影响

表 2 列出在 HF/6-311G\*\* 全优化构型下二聚体的分子间相互作用能, 其中包括 HF 计算结果  $\Delta E(\text{HF})$ 、经 MP2 校正结果  $\Delta E(\text{MP2})$ 、经 BSSE 校正和零点能(ZPE)校正的结果  $\Delta E(\text{MP2})_c$  和  $\Delta E(\text{MP2})_{c,ZPE}$ 。六种二聚体的电子相关校正能  $\Delta E^{(\text{MP2})}$  分别占  $\Delta E(\text{MP2})$  的 45.33%, 62.62%, 46.39%, 48.44%, 46.66% 和 46.45%, 可

见电子相关效应较强,这是由于叠氨基  $\pi$  电子具有较强的离域性和孤对电子较多所引起,因而电子相关校正是非常重要的。此外,六种二聚体的 BSSE 校正能分别为 5.71, 3.70, 6.94, 5.10, 4.81 和 4.86 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 表明进行 BSSE 校正也很必要。相比之下, ZPE 校正

则较为次要。经电子相关、BSSE 和 ZPE 校正后叠氮甲烷二聚体的最大相互作用能为  $-9.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 对应于构型 II, 这与其对称性较高 ( $D_{2h}$ )、形成稳定的六元环、分子间距离较小和形成两个  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$  氢键是一致的。

表 2 分子间相互作用能

Table 2 Intermolecular interaction energy

 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

二聚体	$\Delta E(\text{HF})$	$\Delta E(\text{MP2})$	$\Delta E(\text{HF})_c$	$\Delta E(\text{MP2})_c$	$\Delta E(\text{MP2})_{c, \text{ZPEC}}$
II	-9.48	-17.34	-6.57	-11.63	-9.49
III	-4.96	-13.27	-3.00	-9.57	-8.33
IV	-9.28	-17.31	-5.18	-10.37	-8.10
V	-7.58	-14.70	-4.96	-9.60	-7.94
VI	-5.83	-10.93	-3.20	-6.12	-4.57
VII	-5.21	-9.73	-2.37	-4.87	-3.31

对最稳定构型 II, 以 N3—C4 为甲基内旋转轴进行 HF/6-311G\*\* 水平的体系总能量变化计算, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 最大和最小旋转能垒分别约为  $6.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $1.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 实际内旋转能垒由于甲基氢与 N10 相互作用应处于该二值之间。能量极小点  $\Phi(2-3-4-5)$  为  $-180^\circ$  和  $-60^\circ$  之间的差值为  $-4.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 该能差可归因甲基氢与 N10 的相互作用所引起。取能量极大点的构型进行 MP2/6-311G\*\* 单点能计算, 获得  $\Delta E(\text{MP2})$  和  $\Delta E(\text{MP2})_c$  分别为  $-7.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-2.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 进一步表明 BSSE 校正是必要的。在该点的  $\Delta E(\text{MP2})_c$  的大幅度下降, 使其只占 II 的  $\Delta E(\text{MP2})_c$  的 20.81%, 表明甲基内旋转对 II 的相互作用能影响较大。

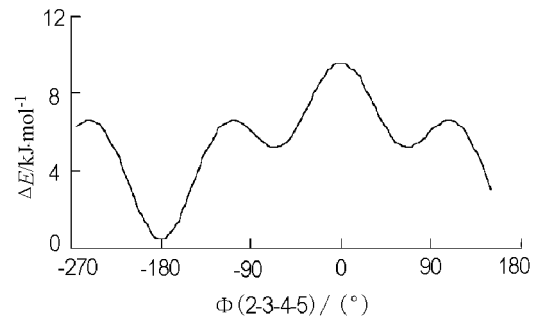


图 2 沿 N3—C4 内旋转体系总能量的变化

Fig. 2  $\Delta E$  against internal rotation along N3—C4

### 3.3 电荷分布、转移和偶极矩

表 3 给出经自然集居分析所得各原子上净电荷。

表 3  $\text{CH}_3\text{N}_3$  和  $(\text{CH}_3\text{N}_3)_2$  的 HF/6-311G\*\* 自然原子电荷Table 3 The calculated natural atomic charges of  $\text{CH}_3\text{N}_3$  and  $(\text{CH}_3\text{N}_3)_2$  at the HF/6-311G\*\* level

(e)

原子	I	II	III	IV	V	VI	VII
N1	-0.066	-0.066	-0.089	-0.059	-0.089	-0.042	-0.055
N2	0.328	0.330	0.335	0.330	0.335	0.331	0.336
N3	-0.471	-0.483	-0.462	-0.488	-0.464	-0.493	-0.486
C4	-0.272	-0.277	-0.273	-0.275	-0.276	-0.270	-0.270
H5	0.177	0.196	0.176	0.187	0.173	0.174	0.175
H6	0.152	0.150	0.152	0.153	0.151	0.151	0.150
H7	0.152	0.150	0.161	0.152	0.170	0.151	0.150
N8		-0.066	-0.089	-0.066	-0.059	-0.072	-0.055
N9		0.330	0.335	0.333	0.328	0.330	0.336
N10		-0.483	-0.462	-0.482	-0.486	-0.475	-0.486
C11		-0.277	-0.273	-0.274	-0.273	-0.277	-0.270
H12		0.196	0.176	0.171	0.184	0.196	0.175
H13		0.150	0.161	0.170	0.153	0.148	0.150
H14		0.150	0.152	0.148	0.153	0.148	0.150

结合表3和图1可见,原子电荷变化较大的多是两子体系邻近的原子。和单体相比,II的N3和N10的电荷均减少0.012 e,与之相连的H12和H5上的电荷增加0.019 e,由于N3—H12和N10—H5间距几乎相等,结构对称,致使两子体系无净电荷传递。通过子体系内化学键的作用或超共轭作用,使N2和N9的电荷增加0.002 e,而C4和C11的电荷减少0.005 e。由类似分析求得III,IV,V和VII中两子体系也无净电荷转移。对于VI,电荷变化较大的是N1,其值为0.024 e,其次是N2电荷增加0.003 e,N3和N10电荷分别减少0.022 e和0.004 e,而H12增加0.019 e。由于N2—N10和N3—H12间距相差较大,使两子体系之间略有电荷转移,其值为0.002 e。

求得II、III、IV、V、VI和VII的偶极矩分别为0.002 8、0.002 4、1.511 0、1.830 4、2.837 4和0.006 4 (Debye),显然对称性较高的II、III和VII的偶极矩接近为0 Debye。

### 3.4 自然键轨道分析

在HF/6-311G\*\*水平下对CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>和(CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>进行NBO分析。表4给出电子供体(Donor)轨道*i*与电子受体(Acceptor)轨道*j*之间的相互作用稳定化能*E*。稳定化能*E*越大,表示*i*和*j*的相互作用越强,即*i*提供电子给*j*的倾向越大。Gaussian98计算程序仅列出*E*>0.21 kJ·mol<sup>-1</sup>的相互作用项,因III中数值低于此值,故未列出。据表4可知,在结合能最大的构型II中,N3的孤对电子(1)对C11—H12的σ反键轨道以及N10的孤对电子(1)对C4—H5的σ反键轨道之间的稳定化能均为1.59 kJ·mol<sup>-1</sup>,从而表明,二聚体II的子体系之间,相互作用主要发生在N3和N10的孤对电子分别与C11—H12和C4—H5的反键轨道之间。类似分析表明,IV,V和VI中子体系间的相互作用主要发生在叠氮基的两个端N的孤对电子和最邻近的C—H反键轨道之间;而VII则是通过叠氮基的端N的孤对电子和N—C的反键轨道发生作用。

表4 HF/6-311G\*\*水平上计算(CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的部分自然键轨道分析

Table 4 Part of calculated results of (CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> at the HF/6-311G\*\* level by NBO analysis

二聚体	电子供体 NBO( <i>i</i> )	电子受体 NBO( <i>j</i> )	<i>E</i> /kJ·mol <sup>-1</sup>
II	LP (1) N3	BD* (1) C11—H12	1.59
	LP (1) N10	BD* (1) C4—H5	1.59
IV	LP (1) N3	BD* (1) C11—H13	0.79
	LP (2) N10	BD* (1) C4—H5	0.67
V	LP (1) N10	BD* (1) C4—H7	1.21
VI	LP (1) N3	BD* (1) C11—H12	1.42
VII	LP (1) N3	BD* (1) N10—C11	0.25
	LP (1) N10	BD* (1) N3—C4	0.25

### 3.5 IR 振动光谱

从简谐振动分析可求得IR光谱频率与相对强度。各二聚体中N≡N和N=N的伸缩振动强度较大,因振动时伴随偶极矩变化较大。V和VI的N≡N和N=N伸缩振动均出现两个峰,而II、III、IV和VII只出现一个,表明V和VI中两个子体系结构相差较大,这与上述的几何构型和电子结构是一致的。

和单体相比,II和IV的N=N的伸缩振动频率变化较小,仅分别减少6 cm<sup>-1</sup>和5 cm<sup>-1</sup>,即仅发生微小红移;而N≡N的伸缩振动频率基本未变,这和N≡N在分子间环状结构之外、受相互作用影响较弱有关。III和V的N≡N伸缩振动频率分别减小约6 cm<sup>-1</sup>和9 cm<sup>-1</sup>,即发生微小红移;N=N伸缩振动频率分别增加了13 cm<sup>-1</sup>和11 cm<sup>-1</sup>,即发生了蓝移,

这可归因于子体系的相互作用使叠氮基参与了成环。VI和VII的N≡N伸缩振动均发生小的蓝移,分别增加13 cm<sup>-1</sup>和19 cm<sup>-1</sup>;而N=N则发生红移,分别减少16 cm<sup>-1</sup>和5 cm<sup>-1</sup>,这可能是子体系间相邻的N...N静电作用所引起。在2 800~3 000 cm<sup>-1</sup>,即甲基C—H的伸缩振动和反伸缩振动范围,除VII的甲基C—H伸缩振动和反伸缩振动频率不变外,其余均发生19 cm<sup>-1</sup>以内的蓝移。众所周知,正常氢键X—H...X (X=O,N,F)会导致X—H伸缩振动频率产生较大红移,故可推知在CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>二聚体中C—H...N属较弱氢键。

### 3.6 热力学性质

叠氮甲烷及其二聚体在不同温度下的恒压热容(*C<sub>p</sub>*)、标准熵(*S<sub>T</sub>*<sup>o</sup>)和标准焓(*H<sub>T</sub>*<sup>o</sup>)列于表5。不难发

现,同一温度下二聚体的  $C_p$  值对应地很接近;同时分子间相互作用使二聚体的  $C_p$  值均比相应单体的  $2C_p$  值大  $16.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由单体形成二聚体时,体系的有序度增加,故熵值减小 ( $\Delta S_T < 0$ ),但减小值随温度升高而下降。低温下,分子间相互作用使聚合过程焓值变小 ( $\Delta H_T < 0$ ),是放热过程;温度较高时,由

单体变为二聚体是吸热过程,表明分子间的相互作用随温度的升高而减弱。由  $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$  求得不同温度下的  $\Delta G_T$  值,在室温条件下,由 I  $\rightarrow$  II 的  $\Delta G$  为  $20.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,其相应平衡常数为 0.000 2,说明此温度下叠氮甲烷主要以单体形式存在。随着温度的增加,二聚体所占比例进一步变小。

表 5 不同温度下  $\text{CH}_3\text{N}_3$  和  $(\text{CH}_3\text{N}_3)_2$  的热力学性质<sup>a</sup>

Table 5 The thermodynamic properties of  $\text{CH}_3\text{N}_3$  and  $(\text{CH}_3\text{N}_3)_2$  at different temperatures

结构	$T/\text{K}$	$C_p/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$S_T^\circ/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H_T^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_T/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H_T/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_T/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
I	273.15	60.64	276.80	12.73			
	298.15	63.57	282.23	14.28			
	500.00	86.35	320.64	29.47			
	800.00	110.54	366.90	59.29			
II	273.15	137.35	468.52	28.41	-85.08	-4.39	18.85
	298.15	143.25	480.80	31.92	-83.66	-3.98	20.96
	500.00	189.00	566.01	65.58	-75.27	-0.70	36.94
	800.00	237.46	666.22	130.12	-67.58	4.20	58.26
III	273.15	137.71	494.02	29.17	-59.58	-0.01	16.26
	298.15	143.56	506.33	32.69	-58.13	0.41	17.74
	500.00	189.14	591.65	66.39	-49.63	3.73	28.55
	800.00	237.54	691.91	130.96	-41.89	8.66	42.17
IV	273.15	137.34	459.92	28.20	-93.68	-4.27	21.32
	298.15	143.26	472.20	31.71	-92.26	-3.86	23.65
	500.00	189.09	557.43	65.39	-83.85	-0.56	41.37
	800.00	237.53	657.68	129.95	-76.12	4.36	65.26
V	273.15	137.60	482.29	28.80	-71.31	-2.58	16.90
	298.15	143.47	494.59	32.32	-69.87	-2.16	18.67
	500.00	189.12	579.88	66.02	-61.40	1.16	31.86
	800.00	237.52	680.13	130.58	-53.67	6.08	49.02
VI	273.15	137.56	477.69	28.66	-75.91	-1.08	19.65
	298.15	143.46	489.99	32.17	-74.47	-0.67	21.53
	500.00	189.20	575.29	65.88	-65.99	2.66	35.66
	800.00	237.62	675.59	130.47	-58.21	7.61	54.18
VII	273.15	137.53	466.07	28.49	-87.53	-0.62	23.29
	298.15	143.43	478.36	32.00	-86.10	-0.21	25.46
	500.00	189.22	563.67	65.71	-77.61	3.12	41.93
	800.00	237.66	663.98	130.31	-69.82	8.08	63.94

注:  $\Delta S_T = (S_T^\circ)_{ii} - 2(S_T^\circ)_i$ ,  $\Delta H_T = (H_T^\circ + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_{ii} - 2(H_T^\circ + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_i$ ,  $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$  ( $i = \text{I}, ii = \text{II}, \text{III}, \text{IV}, \text{V}, \text{VI}, \text{VII}$ )。

#### 参考文献:

- [1] Sklenák, Gatial A, Biskupiè S. Ab initio study of small organic azides[J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1997, 397; 249.
- [2] Sjogren C E, Nielsen C J. The ab initio calculated molecular structures, force fields and vibrational frequencies of some organic azides[J]. J. Mol. Struct., 1986, 142; 285.
- [3] Nielsen C J, Sjogren C E. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides: part IV [J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1987, 150; 361.
- [4] Cabral B J C, Costa M L, Ferreira M A A. Molecular structure and ionization energies of azides; an ab initio study of hydrazoic acid, methyl azide and ethyl azide[J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1993, 281; 185.
- [5] Salathiel W M, Curl R F Jr. Microwave spectrum of methyl azide[J]. J. Chem. Phys., 1966, 44; 1288.
- [6] Anderson D W W, Rankin D W H, Robertson A. Electron diffraction of the molecular structures of ethyl azide, methyl isocyanate, and methyl isothiocyanate in the gas

- phase[J]. *J. Mol. Struct.*, 1972, 14: 385.
- [7] Bock H, Dammel R. For a summary on gas-phase pyrolysis of azides[J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26: 489.
- [8] Bock H, Dammel R. Gas-phase pyrolysis of alkyl azides: Experimental evidence for chemical activation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110: 5261.
- [9] Milligan D E. Infrared spectroscopic study of the photolysis of methyl azide and methyl-d<sub>3</sub> azide in solid argon and carbon dioxide[J]. *J. Chem. Phys.*, 1961, 35: 1491.
- [10] Jacox M E, Milligan D E. Infrared spectrum of methyl-imine[J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, 56: 333.
- [11] 陈兆旭, 宋伟红, 肖鹤鸣. 烷基叠氮化物热解机理的 AM1-MO 研究[J]. *火炸药学报*, 2001, 24(3): 44.
- [12] 陈兆旭, 宋伟红, 肖鹤鸣. 有机叠氮化物几何构型和生成热的分子轨道研究[J]. *含能材料*, 1999, 7(3): 103.
- [13] 肖鹤鸣, 李金山, 董海山. 高能体系分子间相互作用研究—含 NNO<sub>2</sub> 和 NH<sub>2</sub> 混合物[J]. *化学学报*, 2000, 58(3): 297.
- [14] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Theoretical study on intermolecular interaction of epoxyethane dimer [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 78: 94.
- [15] 李金山, 肖鹤鸣. 叠氮化氢二聚体的分子间相互作用[J]. *物理化学学报*, 2000, 16(1): 36.
- [16] LI Jin-shan, XIAO He-ming. A study on the intermolecular interaction of energetic system-mixtures containing —CNO<sub>2</sub> and —NH<sub>2</sub> groups [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 26.
- [17] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. A theoretical study on the intermolecular interaction of energetic system — Nitromethane dimer [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2000, 18 (6): 815.
- [18] XIAO He-ming, LI Jin-shan, DONG Hai-shan. A quantum-chemical study of PBX; intermolecular interactions of TATB with CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and with linear fluorine-containing polymers[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2001, 14: 644.
- [19] 李金山, 肖鹤鸣, 董海山. TATB 与二氟甲烷以及与聚偏二氟乙烯的分子间相互作用[J]. *化学学报*, 2001, 59(5): 653.
- [20] 谭金芝, 肖鹤鸣, 贡雪东, 等. 硝酸乙酯分子间相互作用作用的 ab initio 研究[J]. *化学学报*, 2002, 60(2): 200.
- [21] 谭金芝, 肖鹤鸣, 贡雪东, 等. 硝酸甲酯分子间相互作用的 DFT 和 Ab initio 比较[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(4): 307.
- [22] TAN Jin-zhi, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Ab initio study on the intermolecular interaction and thermodynamic properties of methyl nitrate dimer [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2001, 19: 931.
- [23] 居学海, 肖鹤鸣, 贡雪东. N-甲硝胺二聚体分子间相互作用的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(3): 440.
- [24] JU Xue-hai, XIAO He-ming. Intermolecular interaction of hydrazine dimers: a comparative theoretical study [J]. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2002, 588: 79.
- [25] JU Xue-hai, XIAO He-ming. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of nitroamine dimers [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2002, 20: 227.
- [26] JU Xue-hai, XIAO He-ming. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of dimethylnitroamine clusters [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2002, 20: 629.
- [27] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山. β-HMX 晶体结构及其性质的高水平计算研究[J]. *化学学报*, 2002, 60(1): 194.
- [28] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山. TATB 固体与表面吸附水的相互作用研究[J]. *化学学报*, 2002, 60(7): 1209.
- [29] Baker J. An algorithm for geometry optimization without analytical gradients [J]. *J. Comput. Chem.*, 1987, 8: 563.
- [30] Møller C, Plesset M S. Note on an approximation treatment for many electron systems [J]. *Phys. Rev.*, 1934, 46: 618.
- [31] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors [J]. *Mol. Phys.*, 1970, 19: 533.
- [32] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. Natural population analysis [J]. *J. Chem. Phys.*, 1985, 83: 735.
- [33] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A.7 [M]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

## Ab Initio Study on the Intermolecular Interaction of Methyl Azide Dimers

XIA Qi-ying, XIAO He-ming, JU Xue-hai, GONG Xue-dong

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Geometries and electronic structures of methyl azide and its dimers have been calculated firstly by using ab initio method at the HF level with the 6-311G\*\* basis set. The intermolecular interaction energy is calculated with MP2 electron correlation correction, basis set superposition error (BSSE) correction and zero point energy (ZPE) correction. The most stable dimer (the binding energy of  $9.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) possesses a six-membered ring with two C—H $\cdots$ N hydrogen bonds and belongs to  $D_{2h}$  group. The effect of methyl internal rotation on the interaction energy is investigated. Natural bond orbital (NBO) analysis is performed to reveal the origin of the interaction. The harmonic vibrational analysis is used to study the optimized structure of the monomer and six dimers, and IR spectrum shifts are discussed. Based on the statistical thermodynamic method, the changes of thermodynamic properties from the monomer to dimer with the temperature ranging from 273.15 K to 800.00 K have been obtained.

**Key words:** physical chemistry; methyl azide dimer; intermolecular interaction; ab initio method; natural bond orbital (NBO) analysis; IR spectrum; thermodynamic property

(上接 115 页)

参考文献:

[1] 杨中正. 常用化爆压力装置系列[R]. 绵阳: 中物院流体物理研究所, 1979.

[2] 魏智勇. 高精度平面波透镜研制[A]. 中物院科技年报[C]. 成都: 四川科学技术出版社, 2000, 1 - 15.

[3] 经福谦. 实验物态方程导引[M]. 北京: 科学

出版社, 1999.

[4] 董海山. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

[5] 谭振南. 关于几种复合装药的计算结果[R]. 绵阳: 中物院流体物理研究所, 1979.

[6] 孙承纬. 炸药平面波透镜的有效药量[R]. 绵阳: 中物院流体物理研究所, 1998.

## Design of Serialization Explosive-Loading Device

JIN Ke, XI Feng, YANG Mu-song, ZHOU Xian-ming

(Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The methods of designing the explosive-loading devices is briefly described. The experimental results show that explosive-loading devices using new planar wave lens can produce high pressure of 40 ~ 230 GPa in standard material sample. Simultaneously, the devices can provide waveform with better symmetric construction, less distortion, less inclination than old one did. We had a time distortion of 30 ns. So the high quality impacting waveform meets the demand in measuring the EOS (Equation of State) parameters and mechanics characteristic of some material.

**Key words:** explosion mechanics; explosive-loading; standard material; pressure; waveform